

4/9/3

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008662239

WPI Acc No: 1991-166266/199123

XRAM Acc No: C91-071950

polyAcrylic rubber compsn. of improved mouldability - comprises
polyacrylic copolymer, reinforcing carbon powder and organo-polysiloxane

Patent Assignee: SHINETSU CHEM CO LTD (SHIE); SHINETSU CHEM IND CO LTD
(SHIE)

Inventor: FUKUSHIMA M; ICHINOHE S

Number of Countries: 006 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
EP 430809	A	19910605	EP 90403397	A	19901129	199123	B
JP 3172338	A	19910725	JP 89311586	A	19891130	199136	
US 5166244	A	19921124	US 90619547	A	19901129	199250	
EP 430809	B1	19940810	EP 90403397	A	19901129	199431	
DE 69011484	E	19940915	DE 611484	A	19901129	199436	
			EP 90403397	A	19901129		
JP 95068424	B2	19950726	JP 89311586	A	19891130	199534	
KR 9605082	B1	19960420	KR 9019670	A	19901129	199915	

Priority Applications (No Type Date): JP 89311586 A 19891130

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; JP 60195148

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 430809 A 10

Designated States (Regional): DE FR GB

US 5166244 A 6 C08F-030/08

EP 430809 B1 E 10 C08L-033/08

Designated States (Regional): DE FR GB

DE 69011484 E C08L-033/08 Based on patent EP 430809

JP 95068424 B2 8 C08L-033/04 Based on patent JP 3172338

KR 9605082 B1 C08L-033/08

Abstract (Basic): EP 430809 A

Acrylic rubber compsn. comprises, as a blend, (a) 100 pts. wt. of an acrylic polymer which is a prod. of copolymsn. of a (meth) acrylic ester of formula $\text{CH}_2=\text{CR}_1-\text{CO-OR}_2$ (2) and a monomer (a) having aliphatically unsatd. linkages in a mol.; $\text{R}' = \text{H}$ or methyl; $\text{R} =$ (substnd.)- or alkoxy-alkyl. (b) 10-150 pts. wt. of reinforcing C powder or finely divided silica filler having a specific surface area of at least 10 m²/g; and (c) 0.5-5 pts. wt. of an organopolysiloxane of formula: $\text{R}_4-\text{SiR}_3\text{O-(SiR}_3\text{R}_5\text{O)}_7\text{-}(\text{SiR}_3\text{O})_y\text{-SiR}_3\text{R}_4$ (II), $\text{R}_3 =$ (unsubstnd.) 1-6C monovalent hydrocarbon gp.; $\text{R}_4,5 =$ methyl or carboxyl-functional gp. bonded to the silicon atom by Si-C linkage if either of R_4 and R_4 is not a methyl gp.; $x, y =$ integer, $x+y = 5-800$ and $x:y = 0.01-0.1$ on ave..

USE/ADVANTAGE - Compsn. has good mouldability and can give vulcanisable rubber showing good heat and cold resistance and oil resistance. Useful as a material of rubber parts of automobiles. (10pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): EP 430809 B

An acrylic rubber composition which comprises, at a blend; (a) 100 parts by weight of an acrylic polymer which is copolymerisable of an

ester of acrylic or methacrylic acid represented by the general formula CH₂=CR₁-CO-OR₂, in which R₁ is a hydrogen atom or a methyl group and R₂ is an unsubstituted or substituted alkyl group or alkoxyalkyl group, and a monomeric compound having, in a molecule, at least two aliphatically unsaturated linkages; (b) from 10 to 150 parts by weight of a reinforcing carbon powder or finely divided silica filler having a specific surface area of at least 10 m²/g; and (c) from 0.5 to 5 parts by weight of an organopolysiloxane represented by the general formula R₄-SiR₃₂-O-(SiR₃R₅-O)_x-(SiR₃₂-O)_y-SiR₃₂-R₄, in which R₃ is an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms, R₄ and R₅ are each a methyl group or a carboxyl-functional group bonded to the silicon atom through a divalent group having 2 to 25 carbon atoms with the proviso that either one of the groups denoted by R₄ and R₅ is not a methyl group, and x and y are each a positive integer with the proviso that x+y is in the range from 5 to 800 and x:y is in the range from 0.01 to 0.1 on an average.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5166244 A

Acrylic rubber compsn. comprises, as a blend; (a) 100 pts.wt. acrylic polymer which is a copolymerisate of an ester of (meth)acrylic acid of formula CH₂=CR₁-COOR₂, and a monomeric cpd. having two or more aliphatically unsatd. linkages; (b) 10-150 pts.wt. reinforcing C powder of finely divided silica filler having a specific surface area of 10 m²/g or more; and (c) 0.5-5 pts.wt. organopolysiloxane of formula R₄SiR₃₂-O -(-SiR₃R₅-O)_x -(-SiR₃₂-O)_y -SiR₃₂-R₄. R₁ is H or Me; R₂ is (alkoxy)alkyl; R₃ is 1-6C monovalent hydrocarbon gp.; R₄ and R₅ are Me or a carboxyl-functional gp. bonded to the Si-atom through an Si-C linkage, with the proviso that one of the gps. R₄ and R₅ is not Me; x and y are each a positive integer, x+y is 5-800 and x:y is 0.01 to 0.1 on the average.

USE - Rubber parts for automobiles are mfd. from the compsn.

Dwg.0/0

Title Terms: POLYACRYLIC; RUBBER; COMPOSITION; IMPROVE; MOULD; COMPRISE; POLYACRYLIC; COPOLYMER; REINFORCED; CARBON; POWDER; ORGANO; POLYSILOXANE

Derwent Class: A14

International Patent Class (Main): C08L-033/04; C08L-033/08

International Patent Class (Additional): C08F-030/08; C08K-003/04; C08K-003/36; C08K-005/54; C08L-033/10; C08L-083/06; C08L-083/12; C08L-033/08; C08L-083-06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-A03; A04-B01B; A04-F06B; A06-A00B; A08-M10; A08-R03; A08-R06A

Plasdoc Codes (KS): 0004 0007 0009 0011 0037 0202 0203 0205 0206 0222 0224
0042 0226 0228 1306 2020 2043 2064 2105 2148 2152 2198 2217 2218 2276
2285 2291 2293 2302 2315 2462 2493 2545 2560 3249 2585 2600 2608 2617
2620 2622 2628 2634 2635 3253 2670 3300 0495 0600 1061 2122 0502 1123
1130 1137 1179 1200 1221 1235 0496 3021 3035 0503 0531 0545 0566 0601
1062 1124 1131 1138 1173 1180 1201 1222 1236 2123

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 074 075 076 081 085 09- 117 15-
229 231 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341
344 346 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533
534 541 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575
583 589 597 600 672 679 689 721 723

002 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 074 075 077 081 085 09- 117 15-
229 231 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341
344 346 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533

014 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 074 075 077 081 085 09- 135 15-
 229 231 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341
 344 346 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533
 534 541 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575
 583 589 597 600 672 679 689 721 723
 015 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 117 135 137 15- 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 016 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 128 135 137 15- 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 017 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 129 135 137 15- 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 018 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 130 135 137 15- 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 019 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 135 137 15- 174 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 020 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 134 135 137 15- 229 231
 262 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346
 351 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541
 546 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589
 597 600 672 679 689 721 723
 021 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 06- 075 09- 135 137 15- 229 231 262
 266 267 27& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346 351
 359 38- 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541 546
 548 55& 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589 597
 600 672 679 689 721 723
 022 014 02& 03& 030 032 034 038 05- 051 06- 074 075 076 077 081 083 085
 09- 117 128 129 130 133 134 135 137 145 15- 174 229 231 262 266 267
 28& 293 299 307 308 310 311 314 318 324 331 341 344 346 351 359 38-
 41- 437 44& 456 458 473 476 504 51& 512 532 533 534 541 546 548 55&
 551 556 557 559 560 561 566 567 57& 572 573 575 583 589 597 600 672
 679 689 721 723

Derwent Registry Numbers: 1694-U; 5050-U; 5085-U; 5325-U

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3172338号
(P3172338)

(45)発行日 平成13年6月4日(2001.6.4)

(24)登録日 平成13年3月23日(2001.3.23)

(51)Int.Cl.⁷

B 01 J 38/00
B 01 D 15/00
B 01 J 31/40
C 07 C 2/62
9/16

識別記号

3 0 1

F I

B 01 J 38/00
B 01 D 15/00
B 01 J 31/40
C 07 C 2/62
9/16

3 0 1 Q
K

請求項の数9(全15頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平5-206520

(22)出願日

平成5年8月20日(1993.8.20)

(65)公開番号

特開平6-190288

(43)公開日

平成6年7月12日(1994.7.12)

審査請求日

平成9年8月27日(1997.8.27)

(31)優先権主張番号

9 3 5 8 0 7

(32)優先日

平成4年8月27日(1992.8.27)

(33)優先権主張国

米国(US)

(73)特許権者

590000411
フイリップス ピトローリアム カンパニー

アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル(番地なし)

(72)発明者

アラン ダン イーストマン
アメリカ合衆国オクラホマ州バートルスビル、ウィルソン ロード 3209

(72)発明者

ロナルド ゴードン アポット
アメリカ合衆国テキサス州キングウッド、リーフィ バイン コート 3234

(74)代理人

100066692
弁理士 浅村 皓(外3名)

審査官 繁田 えい子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】スルホン含有混合物からの酸可溶性油の除去方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】スルホン成分および酸可溶性油(A SO)を含むスルホン含有混合物から該ASOを除去する方法であって、該スルホン含有混合物からASO成分の少なくとも一部を除去するのに適した条件下で該スルホン含有混合物を、ポリビニルピリジン、又はアミノ置換スチレンとジビニルベンゼンとのコポリマーである可逆性塩基、又は該可逆性塩基の混合物の粒状固体と接触させることを特徴とする前記のASOの除去方法。

【請求項2】前記の可逆性塩基が、ポリ-(2-ビニルピリジン)、ポリ-(4-ビニルピリジン)またはこれらの混合物である請求項1に記載の方法。

【請求項3】前記のスルホン含有混合物のスルホン成分が、スルホランである請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】前記のスルホン含有混合物が、ハロゲン化水素成分をさらに含む請求項1~3の任意の1項に記載の方法。

【請求項5】前記の接触の前に、ハロゲン化水素成分が、ハロゲン化水素およびスルホン成分の合計重量の約10重量%未満の量で前記のスルホン含有混合物中に存在し、そして、該スルホン含有混合物中のASOがハロゲン化水素およびスルホン成分の合計重量の約20重量%以下の量で存在する請求項4に記載の方法。

【請求項6】前記の接触の間、前記の可逆性塩基によって吸着されたASOの少なくとも一部が溶剤によって除去されるような条件下で、前記の可逆性塩基を該溶剤に暴露する工程をさらに含む請求項1~5の任意の1項に記載の方法。

【請求項7】前記の可逆性塩基を再生させるようなス

トリッピング条件下で、該可逆性塩基をストリッピング流体に暴露させる工程を含む請求項6に記載の方法。

【請求項8】 前記の処理スルホン含有混合物を炭素である吸着物質と接触させ、それによって該処理混合物から前記のASOの追加部分を除去して実質的にASOを含まないスルホン含有混合物を生成させる工程をさらに含む請求項1～7の任意の1項に記載の方法。

【請求項9】 前記のスルホン含有混合物が、反応帯域内において、オレフィンおよびイソパラフィンから成る炭化水素混合物を、前記のハロゲン化水素成分および前記のスルホン成分を含む触媒混合物と接触させて、アルキル化炭化水素およびアルキル化工程における副生物として生成されたASOの少なくとも一部を含有する前記の触媒混合物から成るアルキル化反応混合物を生成させることから成る該アルキル化工程において使用されたものである請求項4～8の任意の1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、炭化水素転化工程において使用された触媒組成物の再生に関する。さらに特別には、本発明は、イソパラフィン炭化水素によるオレフィン炭化水素のアルキル化において使用されたスルホン化合物およびハロゲン化水素から成る触媒混合物の再生に関する。

【0002】

【従来の技術】 平. 5. 4. 30 提出の我々の出願特願平5-104546および平5. 4. 30 提出の我々の出願特願平5-104547に開示されているように、スルホン化合物およびハロゲン化水素から成る混合物は、イソパラフィン炭化水素によるオレフィン炭化水素のアルキル化に使用してアルキル化反応生成物、すなわち、アルキレートを生成させるための有効な触媒である。アルキル化反応生成物は、一般に、7個以上の炭素原子を含有し、かつ、自動車燃料としてその高いオクタン価のため極めて望ましいガソリン混合成分である。

【0003】 スルホン成分およびハロゲン化水素成分を含む触媒組成物を利用する方法では、非常に高品質のアルキル化生成物が生成されるが、アルキレートの製造にかような方法の使用による副反応の一つは、酸可溶性油またはASOと呼ばれるある種の重合体反応副生物の形成である。これらの重合体反応副生物は、これらがアルキル化工程において利用される触媒に可溶性であり、従って、炭化水素混合物をアルキル化触媒と接触させた結果として得られるアルキレート生成物をアルキル化触媒から分離させたとき触媒相中に残留するため酸可溶性油と呼ばれる。触媒相をアルキル化反応生成物から連続的に分離して工程の反応帯域で再使用するアルキル化工程においては、触媒中にASOが蓄積される。除去しなければASOの濃度は時間の経過と共に受入れがたい濃度に達する。スルホン成分およびハロゲン化水素から成る

アルキル化触媒中における低い濃度のASOは、アルキル化工程またはその生成物に有利な影響を与えるものと考えられている。しかし、アルキル化触媒中における比較的高濃度のASOは触媒活性度および最終のアルキレート目的生成物に不利な影響を及ぼす。アルキル化触媒中におけるある許容限界を超えたASO濃度は、ASO濃度の漸増的增加に伴うアルキレートオクタンの漸減的減少によりアルキレート最終生成物のオクタン価を低下させる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 スルホン成分およびハロゲン化水素から成る前記の新規の触媒の使用する方法と異なり、触媒として弗化水素(HF)を使用する慣用のアルキル化法においては、連続アルキル化工程において使用されたHF触媒からASOを除去するために使用されるある公知の方法がある。特に、アルキル化触媒中のASOの蓄積速度とほぼ同じ割合でASO量を除去できるように、アルキル化工程で使用されたHF触媒の十分な量を処理または再生させる。これは、HF触媒の一部をストリッピング容器に通し、ここでHFをイソブタンのような蒸気状炭化水素でASOからストリップし、ストリッピング容器からの気相オーバーヘッドの一部として通過させ、ASOはストリッピング容器の底流としてさらに追加処理用として通すことによって行なわれる。

【0005】 慣用のアルキル化触媒再生方法は慣用のHF触媒の再生において十分に使用できるが、慣用の手段はスルホン成分を含むアルキル化触媒の再生には使用できない。これはASOの沸点範囲が、スルホランのようなる種のスルホンの沸点範囲と重なるためである。従って、ASOからHFを分離するために使用されるような簡単な蒸留方法は、スルホン含有アルキル化触媒を効果的に再生するためには使用できない。これに加えて、アルキル化工程における触媒として再使用するためのスルホンを回収するためにはスルホンからASOを分離する必要がある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の方法は、スルホン成分を含む触媒混合物を利用することによるパラフィン炭化水素によるオレフィン炭化水素のアルキル化に関する。スルホンおよびASOを含むスルホン含有混合物を、該スルホン含有混合物からASO成分の少なくとも一部を除去するのに好適な条件下で可逆性塩基(reversible base)と接触させることによって処理スルホン含有混合物を生成させる。

【0007】 本発明の他の目的および利点は、本発明の前述の詳細な説明および添付の特許請求の範囲から明らかであろう。

【0008】 本発明の酸可溶性油は、オレフィンとイソパラフィンから成る炭化水素混合物を、ハロゲン化水素

成分およびスルホン成分を含む、から成るまたはこれらから本質的に成るアルキル化触媒と接触させる工程から成るアルキル化方法における反応副生物として生成される。本明細書および添付の特許請求の範囲において使用する「酸可溶性油」または「ASO」の用語は、炭化水素の酸を触媒とする反応によって生成される高度にオレフィン状油である結合重合体の意味である。ある種の結合重合体油の広範な記述および特徴づけに関しては、MironおよびLeeによってJournal of Chemical and Engineering DataのVolume 8. No. 1の150~160頁に「Molecular Structure of Conjugated Polymers」の表題で記載されている。この文献は本明細書の参考になる。ASOの物理的性質は、処理される特定の炭化水素、工程において使用される触媒、硫化水素、ブタジエン、酸素化物および他の化合物のような供給物の汚染物質およびアルキル化工程反応条件などに依存する。従って、この用語をさらに狭義に定義すると、ASOはスルホン成分およびハロゲン化水素成分を含む、から成るまたはこれらから本質的に成る触媒混合物を使用してモノーオレフィンとイソパラフィンとの触媒反応における副生物として生成される結合重合体であろう。触媒反応での使用に適した好ましいモノオレフィンは、3~5個の炭素原子を有するものであり、好ましいイソパラフィンは4~6個の炭素原子を有するものである。好ましいスルホン成分は、スルホランであり、そして好ましいハロゲン化水素成分は弗化水素である。

【0009】スルホン含有アルキル化触媒の触媒作用による炭化水素反応から誘導されるASO副生物は、一般的には、基準として15.6°C(60°F)の水を使用して、約0.8~約1.0の範囲内の比重、約250~約350の範囲内の平均分子量および約40~約350の範囲内の臭素価を有するものとしてさらに特徴づけられる。

【0010】触媒組成物または触媒混合物のハロゲン化水素成分は、弗化水素(HF)、塩化水素(HCl)、臭化水素(HBr)およびこれらの2種以上の混合物から成る化合物から選ぶことができる。しかし、好ましいハロゲン化水素は触媒組成物中において無水形態で使用できる弗化水素であるが、一般的には使用される弗化水素は少量の水を含有する。弗化水素成分およびスルホランを含む触媒組成物中には、水を含む弗化水素成分の全重量の約30重量以上の水は存在しない。好ましくは弗化水素中に存在する水の量は、約10重量%未満である。最も好ましくは、弗化水素成分中に存在する水の量は、7重量%未満である。本明細書において、本発明の触媒組成物のハロゲン化水素成分、さらに特別には弗化水素成分を云うときは、これらの用語はハロゲン化水素成分が無水混合物または非一無水混合物のいずれかを意味するものと理解すべきである。ハロゲン化水素成分中に含有される水の重量%は、水の重量対水とハロゲン化水素の合計重量の比に係数100を掛けて重量比を%で示したものである。

【0011】本発明における使用に適しているスルホンは、一般式：

【0012】

【化1】R-SO₂-R'

【0013】(式中、RおよびR'の各々は1~8個の炭素原子を有する一価炭化水素アルキルまたはアリール置換基である)

【0014】のスルホンである。かような置換基の例には、ジメチルスルホン、ジ-n-プロピルスルホン、ジフェニルスルホン、エチルメチルスルホンおよびSO₂基が炭化水素環に結合している脂環式スルホンが含まれる。かような場合には、RおよびR'は一緒に、好ましくは3~12個の炭素原子を有する分枝状または非分枝状2価部分を形成する。後者の中で、テトラメチレンスルホンまたはスルホラン、3-メチルスルホランおよび2,4-ジメチルスルホランが本発明に関係ある工程作業条件で液体である利点が得られるため特に好適である。これらのスルホンも、例えばクロロメチルエチルスルホンのように置換基、特に1個以上のハロゲン原子を有することができる。これらのスルホンは混合物の形態で有利に使用できる。

【0015】ASO反応副生物が生成されるアルキル化工程において使用されるアルキル化触媒は、本明細書に記載したようなハロゲン化水素成分およびスルホン成分を含む、から成るまたはこれらから本質的に成ることができる。好ましくは、ASO副生物は炭化水素混合物を、スルホン成分としてスルホラン、そしてそのハロゲン化水素成分として弗化水素を有するアルキル化触媒と接触させるアルキル化工程において生成されるであろう。アルキル化触媒が、スルホランおよび弗化水素から成る場合には、アルキル化触媒中における弗化水素対スルホランの重量比が約1:1~約40:1の範囲内にある場合に良好なアルキル化結果を得ることができる。弗化水素対スルホランの好ましい重量比は、約2.3:1~約19:1の範囲であり、さらに好ましくは3:1~9:1の範囲である。

【0016】本発明のアルキル化反応の選択性を、7個以上の炭素原子を有する望ましい高度に分枝した炭化水素を生成する方向に改良するためには、反応域内に実質的に化学量論量を超えるイソパラフィンの存在が望ましい。約2:1~約25:1のイソパラフィン炭化水素対オレフィン炭化水素のモル比を本発明では考えている。好ましくは、イソパラフィン対オレフィンのモル比約5~約20であり、最も好ましくは8~15の範囲であろう。しかし、イソパラフィン対オレフィンのモル比に関して上記に引用した範囲は商業的に実施得る範囲で

あるが、一般的には、アルキル化反応におけるイソパラフィン対オレフィンのモル比が大きくなれば、それに応じて得られるアルキレートの品質は良好になる。

【0017】本発明で予想している範囲内のアルキル化反応温度は、約-17. 8°～約65. 6°C (約0°～約150°F) の範囲内である。比較的低い温度は、イソパラフィンとオレフィンとのアルキル化反応が、重合のような競合するオレフィン副反応より有勢である。しかし、全体の反応速度は温度の低下と共に減少する。一定範囲内の温度、好ましくは約-11. 1°～約54. 4°C (約30°～約130°F) の範囲内では、商業的に魅力ある反応速度でイソパラフィンとオレフィンとのアルキル化に対する良好な選択性が得られる。しかし、最も好ましくは、アルキル化温度は、10. 0°～48. 9°C (50°～120°F) の範囲である。

【0018】本発明において考へている反応圧力は、反応体を液相に維持するのに十分な圧力から約15気圧の圧力範囲である。反応体の炭化水素はアルキル化反応温度では通常は気体状であろうから、約2. 8～約11. 2 kg/cm² ゲージ (約40～約160 psig) の範囲内の反応圧力が好ましい。全反応体が液相にある場合には、増加された圧力はアルキル化反応には何等の有意な効果を及ぼさない。

【0019】本発明のアルキル化触媒の存在下でのアルキル化反応域中における炭化水素反応体の接触時間は、一般的に、アルキル化域内でオレフィン反応体の本質的に完全な転化が得られるのに十分でなければならない。好ましくは、接触時間は約0. 05～約60分の範囲内である。約2:1～約25:1のイソパラフィン対オレフィンモル比を使用し、アルキル化反応混合物が約40～90容量%の触媒相および約60～10容量%の炭化水素相から成り、かつ、反応域内でオレフィンとイソパラフィンとの良好な接触が維持されている本発明のアルキル化工程において、約0. 1～約200容量のオレフィン/時間/容量触媒の空間速度 (v/v/時間) でオレフィンの本質的に完全な転化が得られる。最適な空間速度は、使用するイソパラフィンおよびオレフィンの種類、アルキル化触媒の特定の組成およびアルキル化反応条件に依存する。従って、好ましい接触時間は、約0. 1～200 (v/v/時間) の範囲内のオレフィン空間速度が付与され、かつ、アルキル化域内においてオレフィン反応体の本質的に完全な転化が得られるのに十分な時間である。

【0020】アルキル化工程は、バッチまたは連続式運転方式のいずれでも行うことができるが、経済的理由のために連続工程が好ましい。アルキル化工程において供給原料と触媒との間の接触が緊密である程良好な品質のアルキレート生成物が得られることが立証されている。この点に留意すれば、バッチ作業で本発明を行う場合には、反応体と触媒とののはげしい機械的かく拌または振と

うが本発明の特徴になる。

【0021】連続運転においては、反応体を実質的に液相に維持するために十分な圧力および温度に維持し、次いでこれらを強制分散ディバイスを通して反応域へ通す。分散ディバイスは、ジェット、ノズル、多孔質シンプルなどでよい。引続いて反応体を、機械的かく拌機または流れ系統の乱流などのような慣用の混合手段によって触媒と混合する。十分な時間の後に、生成物を触媒から連続的に分離し、かつ、反応系から引抜き、同時に、部分的に使用済みになった触媒を反応器に再循環させる。触媒の一部は本明細書に記載のように、または任意の好適な処理によって連続的に再生または再活性化させてアルキル化反応器へ戻す。

【0022】本発明の態様の一つには、スルホン成分およびASOを含むスルホン含有混合物を、該スルホン含有混合物のASO成分の少なくとも一部を除去するのに適している接触物質と接触させて処理されたスルホン含有混合物を生成させる工程から成るスルホン含有混合物からASOを除去する工程が含まれる。本発明の方法のスルホン含有混合物は、スルホン成分、ハロゲン化水素成分およびASOから成ることもできる。接触物質は、本明細書に記載の物質でよく、かつ、アルミナ、炭素、およびこれらの混合物から成る群から選ばれる物質並びに本明細書において定義されるような好ましい可逆性塩基が含まれる。スルホン含有混合物の好ましいスルホン成分はスルホランである。

【0023】スルホン含有混合物のASO成分は、スルホン成分の約20重量%以下の量で存在できる。好ましくは、このASO濃度はスルホン成分の約15重量%未満であり、最も好ましくは10重量%未満の濃度で存在するであろう。スルホン含有混合物中にハロゲン化水素成分が存在する場合には、その濃度は混合物の約10重量%未満であろう、この重量%はハロゲン化水素対スルホンおよびハロゲン化水素の合計重量の重量分率に係数100を掛けて%を得ることによって決定したものである。しかし、一般には、スルホン含有混合物中におけるハロゲン化水素の濃度範囲は、約0. 1～約10重量%の範囲である。しかし、好ましくは、濃度は約0. 1～約7. 5重量%の範囲であり、最も好ましくは、0. 1～5. 0重量%の範囲である。

【0024】スルホン含有混合物を接触物質と接触させてスルホン含有混合物のハロゲン化水素の少なくとも一部を除去してハロゲン化水素濃度を減少させた処理スルホン含有混合物を得る本発明の態様は、必須条件ではないが重要である。しかし、ハロゲン化水素の有意部分を処理スルホン含有混合物から除去して処理スルホン含有混合物中のハロゲン化水素の濃度を約1. 0重量%未満、好ましくは約0. 2重量%未満、そして最も好ましくは0. 1重量%未満の濃度にする。

【0025】処理スルホン含有混合物は、また、一般に

処理スルホン含有混合物の約5重量%未満であるASOの減少された濃度を有する。処理スルホン含有混合物中のASOの好ましい濃度は、約2重量%未満であり、最も好ましくはASOは1重量%未満の量で存在する。

【0026】本発明の方法の他の態様では、スルホン成分、ハロゲン化水素成分およびASOを含むスルホン含有アルキル化触媒混合物からこの混合物中に含まれるASOの少なくとも一部を除去することによる該触媒混合物の再生に関連する問題の解決を企図している。スルホン含有アルキル化触媒中におけるASOの蓄積は、アルキル化工程でその触媒を連続的に再使用する場合に起くる。連続アルキル化工程において、ASO反応副生物は除去しなければ、触媒性能、そして最終的には、アルキル化生成物自体の品質に負の影響を及ぼす許容できない濃度量まで触媒中に蓄積される。スルホン含有アルキル化触媒中のASO濃度を、ASO成分を除外した触媒混合物の合計重量に基づいて約20重量%以下に維持することが一般に望ましい。好ましくは、スルホン含有アルキル化触媒の約15重量%未満、最も好ましくはASOの濃度は10重量%未満である。

【0027】スルホン含有触媒混合物中のASOの低濃度を維持することはある種の工程利点があるが、触媒の約10重量%を超えるASO濃度は触媒性能に不利な影響を及ぼすものと考えられている。従って、スルホン含有アルキル化触媒混合物の触媒活性度を維持するためには、触媒の少なくとも一部を処理してかのような触媒中に含まれているASOの少なくとも一部を除去しなければならない。このためには、スルホン含有アルキル化触媒混合物を接触物質と接触させ、次いで吸着物質と接触させることによって、スルホン含有アルキル化触媒混合物のASO成分の少なくとも一部、好ましくは実質的部分を除去する。

【0028】しかし、得られたスルホン含有アルキル化触媒混合物を接触物質と接触させてそれによってASO成分の少なくとも一部を除去するかまたはハロゲン化水素の少なくとも一部を除去するかまたは両者を除去する前に、スルホン含有アルキル化触媒混合物のハロゲン化水素成分の少なくとも一部、好ましくは実質的部分を除去した方が望ましいことに言及しておく。従って、スルホン含有混合物はハロゲン化水素成分の少なくとも一部、好ましくは実質的部分が除去されているスルホン含有アルキル化触媒混合物である。スルホン含有アルキル化触媒混合物からハロゲン化水素を分離するのには、例えば蒸発分離、蒸留、抽出、ストリッピングまたは他の好適な分離方法のような任意の好適な法が使用できる。好ましい方法の一つは、スルホン含有混合物を、ストリッピング剤としてイソブタン蒸気を使用してスルホン含有アルキル化触媒のハロゲン化水素成分の主要部分を含むオーバヘッド流とスルホン含有混合物から成る底部流とに分離させるストリッピング手段による方法である。

【0029】スルホン含有混合物中のハロゲン化水素成分の濃度は、ハロゲン化水素とスルホンとの合計重量に対するハロゲン化水素の分率に係数100を掛けた%を得ることによって決定した重量%で混合物の約10重量%未満であろう。しかし、混合物中のハロゲン化水素の全量を除去することは非常に困難であるから、商業的に実施可能な観点からのハロゲン化水素の下限は、約0.1重量%に近づけることであり、好ましくは濃度を0.1重量%未満にすることである。従って、スルホン含有混合物中のハロゲン化水素の濃度は、約0.1～約10重量%の範囲である。しかし、好ましくは、この濃度は約0.1～約7.5重量%の範囲であり、最も好ましくは0.1～5.0重量%の範囲の濃度である。

【0030】本明細書の初期に述べたように、処理スルホン含有混合物は、好ましくは炭素、アルミナおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる吸着物質と第二接觸工程において、この中に含まれるASOの少なくとも一部を除去するのに適した条件下でさらに接觸させる。しかし、処理スルホン含有混合物を吸着物質と接觸させることによってこの中のASOの実質的部分を除去して一般に、実質的にASOを含まないスルホン含有混合物の約2重量%未満のASO濃度を有する混合物にすることが好ましい。好ましいASO濃度は約1重量%未満であり、最も好ましくはASOは0.1重量%未満の量で存在する。

【0031】一般に、本発明によって使用を考えている接觸物質および吸着物質の両者は、固体粒状物質の形態であり、かつ、接觸帶域を限定する容器内の床（ベッド）として含有されており、該帶域内においてスルホン含有流体は接觸物質または吸着物質のいずれかと接觸できる。しかし、本発明は、接觸帶域を限定する標準容器の使用には限定されず、スルホン含有流体を接觸物質または吸着物質のいずれかと接觸させるために当業界において公知の任意の好適な手段を使用することができる。

【0032】処理スルホン含有混合物からASOを除去するのに使用される吸着剤物質は、かような混合物中に含まれているASO成分の少なくとも一部を好適または効果的のいずれかで除去できる任意の吸着剤でよい。好ましくは、吸着剤はアルミナ、炭素およびこれらの混合物から成る群から選ばれる。

【0033】炭素吸着剤物質は、本発明で考えているような使用および処理スルホン含有混合物中に含まれているASO成分の少なくとも一部の選択的除去用として好適である任意の活性炭物質である。活性炭吸着剤は、「Standard Test Method for Surface Area of Catalysts」の表題のアメリカ材料試験協会（ASTM）の標準試験方法D 3663-84によって測定して約300～約2500m²/gの範囲であるその大きい比表面積によって特徴を示すことができる。標準のASTM試験D

3663-84は本明細書の参考になり引例の一部となる。さらに、活性炭吸着剤は「Standard Test Method for Determining Pore Volume Distribution of Catalysts by Mercury Intrusion Porosimetry」の表題でASTM標準試験D4284-88に記載されている水銀押込多孔度測定法によって測定して約10～約50μmの範囲のその細孔直径によっても特徴を示すことができる。標準試験法D4284-88は本明細書の参考となり、引例の一部となる。商用として入手できる活性炭の使用が一般的に望ましい。かような好適な商用として入手できる活性炭の一つは、例えばCalgon Carbon Corporationによって製造、販売されているCalgon Filtrasorb 400の商標名によって公知の製品である。

【0034】アルミナ吸着剤物質は本発明で考えている使用および処理スルホン含有混合物中に含まれているASO成分の少なくとも一部の選択的除去用またはスルホン含有流体のハロゲン化水素の少なくとも一部の除去のための中和剤としての使用に好適な任意のアルミナよい。かような好適なアルミナには、例えば、多数の商用として入手できる活性アルミナおよび焼成アルミナが含まれる。一般に、アルミナ物質は、ASTM D3663-84に測定して約150～約500m²/gの範囲内の表面積を有する。また、アルミナ物質の細孔直径は、ASTM D4284-88によって測定して約25～約125μmの範囲である。商用として入手できるアルミナの使用が一般に望ましい。かような好適な商用として入手できるアルミナの一つは、Alcoaによって製造および販売されているその商標名HF-200によって公知の製品である。本発明における使用に最も好ましいアルミナは、約50m²/g以上の表面積を有するγ-アルミナとしても公知のγ結晶構造を有する焼成アルミナおよび約50m²/g以上の表面積を有するχ(Chi)-アルミナのような他のアルミナである。

【0035】処理スルホン含有混合物を吸着剤組成物と接触させる工程条件は、処理スルホン含有混合物からASOの濃度の少なくとも一部を除去するのに好適または有効な任意の条件でよい。吸着剤物質の除去効率は、吸着現象は液体-固体相互作用の結果であると考えられているから、接触圧力に高度には依存しないと考えられているが、工程圧力は約0.5気圧(絶対圧)を超えるべきであり、約30気圧(絶対圧)またはそれ以上の範囲である。さらに一般的な作業圧力は、一般には約大気圧から約14.1kg/cm²ゲージ(200psi)の範囲であろう。

【0036】接触温度に関しては、処理スルホン含有混合物からASOの少なくとも一部の有効な除去ができる任意の好適な温度が使用できる。一般に、上限および下

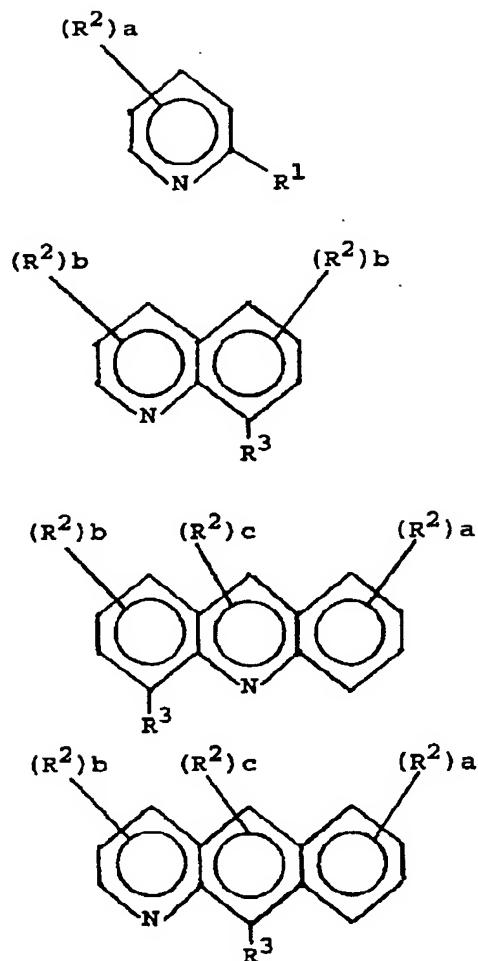
限温度は、処理すべき混合物の物理的特性並びにかような混合物に含まれているASOの物理的特性によって設定される。下限温度に関して考察すると、純粋のスルホランは約27.4°～27.8°C(約81.3～82.0°F)の融点であるが、スルホランが水および弗化水素との混合物であるときはこの融点はかなり低くなる。従って、接触温度の下限は、約-17.8°C(約0°F)である。接触温度の上限に関しては、ASOの最初の沸点および混合物のスルホン成分が熱分解され始める温度のような因子によって決定される。すなわち、接触温度の上限は約204.4°C(約400°F)である。従って、接触温度は、一般に約-17.8°～約204.4°C(約0°～約400°F)の範囲である。好ましくは、接触温度は約10.0～約176.7°C(約50°～約350°F)の範囲であり、最も好ましくは15.6°～162.8°C(60°～325°F)の範囲である。

【0037】処理スルホン含有混合物を吸着剤と接触させることによるASOの除去工程において、混合物中に低濃度のハロゲン化水素化合物、特に弗化水素でも存在すると、混合物からASOを選択的に除去する活性炭吸着剤の能力を減少させる効果があることが測定されている。図2に示したデータに例示されているように、活性炭物質と接触させるスルホン含有流体中の低濃度の弗化水素でも、炭素のASO除去を本質的に無効にする効果がある。従って、本発明の重要、かつ、潜在的に重大な態様の一つは、ASOで汚染されているスルホン含有混合物が実質的に弗化水素濃度がないこと、またはさらには一般的にはASO汚染スルホン含有混合物を炭素物質と接触させる前または該混合物と並流接触させる前に中和することである。ASO汚染スルホン含有混合物または組成物からハロゲン化水素の少なくとも一部、好ましくは有意部分を除去するために任意の好適な手段が使用できる。あるいはまた、ASO汚染スルホン含有混合物中に含まれているハロゲン化水素の少なくとも一部を除去するのに好適な任意の中和剤が使用できる。かような好適な中和剤の例には、これらに限定されないが、KOH、Ca(OH)₂およびNaOHのようなアルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩基性水酸化物；酸化亜鉛および酸化錫のような塩基性酸化物；酸化アルミニウムのような両性酸化物；および可逆性塩基が含まれる。好ましい中和剤には、種々の型のアルミナ、水酸化物および可逆性塩基が含まれるが、最も好ましい中和物質はγ-アルミナまたは可逆性塩基である。

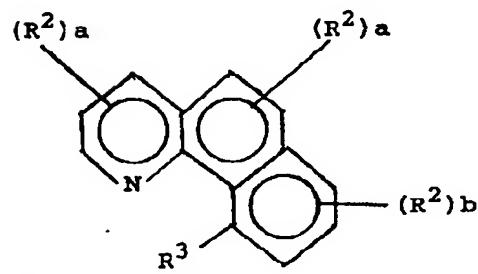
【0038】本明細書において使用する「可逆性塩基」(reversible base)の用語は、1個以上の窒素原子を有する芳香族またはペンダント窒素原子を有するポリマーを云う、このポリマーでは、窒素原子と強いプロトン性塩基によって形成される塩が窒素化合物の分解温度より低い温度で窒素化合物とプロトン性酸

とに解離されるように窒素原子が立体的に妨害されている。

【0039】好適な可逆性塩基は：次式：
【化2】

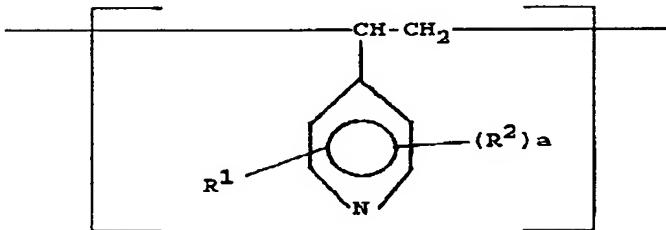
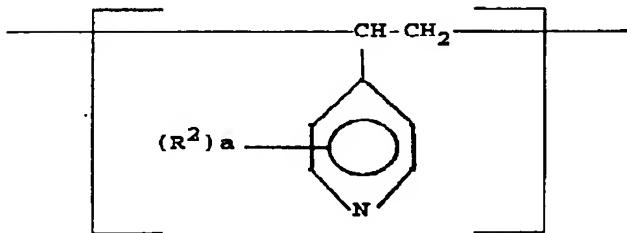
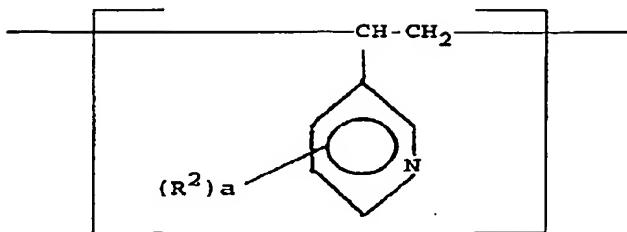


または

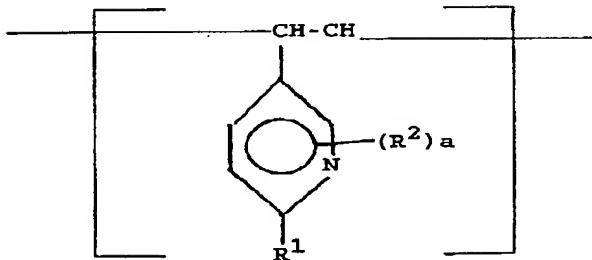


【0040】の一つに相当する化合物；または次式：
【0041】

【化3】



または



【0042】の一つに相当するポリマー含有単位である。

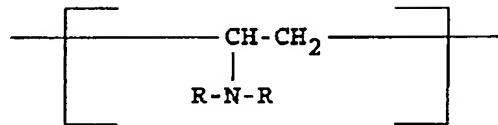
【0043】(式中、R¹は各々の場合、別個にC₂₋₂₀アルキル、C₆₋₂₀アリール、C₇₋₂₀アルカリール、C₇₋₂₀アラルキルまたはC₃₋₂₀シクロアルキルであり、この際、C₂₋₂₀アルキル、C₆₋₂₀アリール、C₇₋₂₀アラルキル、C₇₋₂₀アルカリールまたはC₃₋₂₀シクロアルキルは、ハロ、ニトロ、シアノ、C₁₋₂₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリールオキシ、C₇₋₂₀アルカリールオキシまたはC₇₋₂₀アラルコキシにより未置換または置換されており；R²およびR³は各々の場合別個に、C₁₋₂₀アルキル、C₆₋₂₀アリール、C₇₋₂₀アルカリール、C₇₋₂₀アラルキル、C₃₋₂₀シクロアルキル、ニトロ、シアノ、ハロ、C₁₋₂₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリールオキシ、C₇₋₂₀アルカリールオキシまたはC₇₋₂₀アラルコキシであり、この

際、C₁₋₂₀アルキル、C₆₋₂₀アリール、C₇₋₂₀アルカリール、C₇₋₂₀アラルキル、C₁₋₂₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリールオキシ、C₇₋₂₀アルカリールオキシ、C₇₋₂₀アラルコキシまたはC₃₋₂₀シクロアルキル基は、ハロ、ニトロ、シアノ、C₁₋₂₀アルコキシ、C₆₋₂₀アリールオキシ、C₇₋₂₀アルカリールオキシまたはC₇₋₂₀アラルコキシによって未置換または置換されており；aは各々の場合、別個に0～4の整数であり；bは各々の場合、別個に0～3の整数であり；cは各々の場合、別個に0または1であり；そしてdは各々の場合別個に0～2の整数である。)

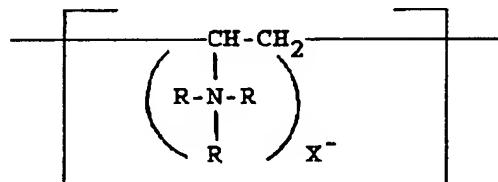
【0044】好ましい可逆性塩基の例には、2, 4, 6-トリートリ-*t*-ブチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジン、2-*t*-ブチルピリジン、2-ベンジルピリジン、

2, 6-ジフェニルピリジン、2-フェニルピリジン、
2, 6-ジメトキシピリジン、2-フェノキシピリジン、
2, 6-フェノキシピリジン、2-メチルキノリン、
6-メチルキノリン、7, 8-ベンゾキノリンなどが
含まれる。さらに好ましい可逆性塩基には、2, 4,
6-トリ-*t*-ブチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-
4-メチルピリジン、2, 6-ジ-*t*-ブチルピリジン、
2-*t*-ブチルピリジン、2-ベンジルピリジン、
2, 6-ジフェニルピリジン、2-フェニルピリジン、
2-フェノキシピリジン、2, 6-ジフェノキシピリジンおよび2, 6-ジメトキシピリジンが含まれる。

【0045】本発明において有用なポリビニルピリジン樹脂には、適切に立体的障害を有するビニルピリジン化合物のホモポリマー、ビニルピリジン化合物と例えばステレン、ジビニルベンゼン、エチレン、ビニルクロライドなどのような1, 2-エチレン状不飽和化合物とのコポリマーが含まれる。さらに、ビニルピリジンは、2種以上のかのような1, 2-エチレン状不飽和化合物と重合させることができる。かのような重合方法は、当業界において周知である。例えばD' AelioのU. S. P. 2, 623, 013; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 21, 816~817頁、およびVol. 19, 475~476頁



または



【0049】(式中、Rは各々の場合に、別個に、水素またはC₁₋₂₀アルキルであり、Xはハログンイオンである。好ましくはRはメチル基であり、Xは塩素である。)

【0050】の一つに相等する。

【0051】すなわち、ポリビニリデン樹脂に加えて、本発明において最も有用な樹脂物質は、アミン置換スチレンジビニルベンゼンコポリマーである。

【0052】かように、本発明の可逆性塩基として有用なポリビニルピリジン物質または樹脂およびアミン置換スチレンジビニルベンゼンコポリマー物質または樹脂には、一般に、重合の間または後に窒素含有基が結合しているスチレン/ジビニルベンゼンコポリマーが含まれ

を参照されたい。これらの出版物は本明細書の参考になる。

【0046】前記に示した式において、R¹は好ましくはC₃₋₁₀アルキル、C₆₋₁₀アリール、C₇₋₁₀アルカリール、C₇₋₁₀アラルキル、C₅₋₁₀シクロアルキル、C₆₋₁₀アリールオキシおよびC₇₋₁₀アルカリールオキシである。さらに好ましくは、R¹はC₃₋₁₀アルキル、C₇₋₁₀アルカリールオキシ、C₆₋₁₀アリールオキシまたはC₆₋₁₀アリールであり；最も好ましくは、R¹はイソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル、フェノキシまたはフェニルである。R²は好ましくはハロまたはC₁₋₁₀アルキルである。さらに好ましくは、R²はC₁₋₃アルキルである。R³は好ましくはC₂₋₁₀、C₆₋₁₀アリールオキシまたはC₇₋₁₀アルカリールオキシである。さらに好ましくは、R³はC₃₋₁₀アルキル、フェノキシまたはフェニルである。最も好ましくは、R³はイソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル、フェノキシまたはフェニルである。好ましくは、aは0~2の整数であり、最も好ましくは0または1である。好ましくは、bは0または1の整数である。好ましくはdは0または1の整数である。

【0047】本明細書に記載の工程の一部として好適に使用できる他の可逆性塩基は：次式：

【0048】

【化4】

る。塩基性官能基は、例えびジビニルピリジンのような炭素-炭素結合または例えびジアルキルアミンまたはトリアルキルアンモニウムハイドロハライド樹脂のような炭素-窒素結合のいずれかによってポリマー主鎖に結合している。塩基性官能基は、当業界で公知の任意の慣用方法によってポリマーに配合することができる。本発明における使用に適している好ましい可逆性塩基は、標準状態で固体粒子形態であり、かつ、ポリビニルピリジン、アミン置換スチレンジビニルベンゼンコポリマーおよびこれらの混合物から成る群から選ばれる。しかし、最も好ましい可逆性塩基は、ポリ-(2-ビニルピリジン)、ポリ-(4-ビニルピリジン)およびこれらの混合物から成る群から選ばれる。

【0053】本発明に使用される可逆性塩基は、90%以上、好ましくは95%以上、最も好ましくは99重量%以上の純度を有することが望ましい。これらの塩基の沸点は、好ましくは解離条件下で、熱解離温度より少なくとも20度高くなければならない。

【0054】多くの種類の中和剤の使用に関連する問題の一つは、それらの非再生性である。多くの中和剤が液状媒体、特に、スルホン成分およびASOを含むスルホン含有混合物からハロゲン化水素を除去するのに使用される場合に、最終的に使用済となる；従って、価格的に代替物が必要になる。非再生性中和剤物質の使用に関連する多数の公知の不利益のために、再生が可能であり、かつ、繰返し再使用できる物質の使用が望ましい。従って、本明細書に記載の可逆性塩基は、ASO汚染スルホン含有混合物またはスルホン成分およびASOを含むスルホン含有混合物からハロゲン化水素を除去するための好ましい中和剤または接触物質となる。

【0055】本明細書に記載の発明の重要な態様には、可逆性塩基を本明細書に記載のスルホン含有混合物からハロゲン化水素を除去するための中和剤物質として利用するように可逆性塩基の物理的性質の利点の利用も含まれているが、かような可逆性塩基にはある種の吸着性もあることが見出された。

【0056】従って、ASO汚染スルホン含有混合物のようなASOを含有する液体媒質を、ポリ(ビニルピリジン)のような可逆性塩基と接触させると、ASO成分の少なくとも一部は可逆性塩基上への吸着によってスルホン含有混合物から除去される。時間の経過と共に、スルホン含有混合物から除去されたハロゲン化水素とASO吸着の組合せで可逆性塩基は使用済となり、従ってその再生が必要となる。

【0057】予め強いプロトン性酸を含有する液体媒質に予め暴露させてある使用済可逆性塩基の再生用として公知の伝統的方法の一つは、得られた塩に熱エネルギーを加え、それによって塩の解離を起させ、プロトン性酸を遊離させる方法である。使用済可逆性塩基を再生するためのこの伝統的手段は、しかし、可逆性塩基がある濃度のASOを含むスルホン含有混合物に既に暴露された後であると不適当である。ある濃度のASOを含むスルホン含有混合物と既に接触させた使用済可逆性塩基の熱的再生が不適当である理由の一つは、可逆性塩基の前記したような吸着特性によるものと考えられている。ASO汚染スルホン含有混合物からハロゲン化水素の除去用薬剤として使用される場合には、スルホン含有混合物のASO濃度の少なくとも一部は可逆性塩基によって吸着され従って可逆性塩基が汚染され、可逆性塩基を液体媒質からのハロゲン化水素除去用薬剤としてまたは中和剤としての効力が減少する。

【0058】可逆性塩基によって吸着されたASOは熱的手段のみで除去することは実質的に不可能であり、吸

着ASOの除去には他の手段が必要であることが見出された。かような手段の一つは、可逆性塩基によって吸着されたASOの少なくとも一部を除去するような条件下で使用済可逆性塩基を溶剤に暴露することである。可逆性塩基を溶剤に暴露することによって可逆性塩基によって吸着されたASOの有意部分が除去されることが好ましい。

【0059】溶剤が吸着ASOの少なくとも一部、あるいは吸着ASOの有意部分を除去するのに好適であれば、任意の溶剤を使用済可逆性塩基を暴露またはこれと接触させるのに使用できる。かような好適な溶剤は、ASOが可溶性である溶剤であり、かつ、アルコール、脂肪族炭化水素、アルキルハライド、アミン、芳香族炭化水素、エステル、グリコール、グリコールエーテル、芳香族ハライドおよびこれらの2種以上の混合物から成る群から選ばれる有機溶剤が含まれる。

【0060】溶剤に暴露した後の使用済可逆性塩基は、次いで、溶剤によって除去されなかった残留吸着ASOの実質的部分を除去し、かつ、スルホン含有混合物から除去された少なくとも一部、好ましくは実質的部分のハロゲン化水素を除去するのに好適な条件下でストリッピング流体に暴露する。ストリッピング流体は、本明細書に記載のストリッピング機能を好適に果す任意の流体でよく、例えば水、炭化水素および不活性気体が含まれる。ストリッピング流体は気相における使用が望ましい。ストリッピング流体として好適に使用できる炭化水素には、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンおよびこれら2種以上の混合物が含まれるが、最も好ましいストリッピング炭化水素はイソブタンである。窒素は好ましい不活性ストリッピング気体である。

【0061】可逆性塩基がストリッピング流体でストリップまたは暴露される条件は、可逆性塩基の再生が行なわれるような条件であり、かつ、一般には使用済可逆性塩基が熱エネルギーの使用によって再生される熱的方法である。従って、ストリッピング温度は好ましくは約37.8°～約315.6°C(約100°～約600°F)の範囲内である。ストリッピング流体としてイソブタンを使用した場合には、最良の再生結果を得るために臨界値以上の状態(supercritical state)での使用が好ましい。ストリッピング圧力は本発明の重要な要素ではなく、約0.1～約140気圧の範囲でよい。

【0062】本明細書に前記したように、ASO汚染スルホン含有アルキル化触媒中のハロゲン化水素は、得られたスルホン含有混合物を可逆性塩基と接触させる前に最小にしておくことが望ましい。例えばハロゲン化水素対スルホランの重量比が約1:1～約40:1の範囲内である場合のように、スルホン含有アルキル化の有意部分がハロゲン化水素を含む場合には、特に、ハロゲン化

水素の主要部分を触媒混合物から除去してスルホン含有混合物または回収触媒混合物を得ることが好ましい。このスルホン含有混合物または回収触媒混合物は、スルホン成分、ハロゲン化水素成分およびASOを含む、から成るまたはこれらから本質的に成る。一般に、回収触媒混合物中のハロゲン化水素成分の濃度は、ハロゲン化水素とスルホンの合計重量に対するハロゲン化水素の分率に係数100を掛けて%を出すことによって決定した重量%で約10重量%未満であろう。触媒混合物からハロゲン化水素を全部除去することは非常に困難であるが、ハロゲン化水素の下限濃度は約0.1重量%に近づけることができ、好ましくはハロゲン化水素の下限濃度は0.1重量%未満にできる。このように回収触媒混合物中におけるハロゲン化水素の濃度範囲は、約0.1～約10重量%の範囲である。しかし、好ましくは、濃度は約0.1～約7.5重量%、そして最も好ましくは0.1～5.0重量%の範囲である。

【0063】中和剤または中和物質を使用する場合には、ある濃度のハロゲン化水素を含む回収触媒混合物を中和剤と接触させることによって、回収触媒混合物のハロゲン化水素成分の有意部分を除去して中和スルホン含有混合物を生成させる。中和スルホン含有混合物は、ハロゲン化水素を有意に含まない；一般には、約0.1重量%未満の濃度を有するであろう。好ましくは、中和スルホン含有触媒混合物は、ハロゲン化水素の濃度が約0.2重量%未満、そして最も好ましくは0.1重量%未満であろう。

【0064】回収触媒混合物またはスルホン含有混合物の中和によって、中和工程の間に除去されなかったASO成分を除去するために中和スルホン含有混合物または得られた処理スルホン含有混合物をさらに処理することができるようになるであろう。中和触媒を、この中に含まれる有意部分のASO成分を除去するのに好適な吸着剤物質と接触させることによって、中和触媒のASO成分の有意部分を除去して再生触媒混合物または処理スルホン含有混合物を生成させる。再生触媒混合物または処理スルホン含有混合物のASO成分は、大部分の例において、スルホン成分の全重量の約2重量%未満の濃度で存在するであろう。好ましくは、処理スルホン含有混合物中に存在するASOの重量%は、約1.0そして最も好ましくは0.1重量%未満の量で存在するであろう。再生触媒混合物または処理スルホン含有混合物は、スルホンおよびハロゲン化水素を含む、から成る、またはこれらから本質的に成るスルホン含有アルキル化触媒混合物の一部として再使用できる。

【0065】図1を参照すると、アルキル化工程1.0が略図として示されている。オレフィンおよびイソパラフィンから成る炭化水素供給混合物は、導管14によって反応器一上昇管12に導入される。反応器一上昇管12は、炭化水素混合物をスルホランと弗化水素とから成る

触媒混合物と接触または混合して反応生成物を生成する反応帯域を限定する。炭化水素供給混合物のオレフィンは、一般に、3～5個の炭素原子を有する1種以上のオレフィンから成り、そして炭化水素供給混合物のイソパラフィンは、一般に、4～6個の炭素原子を有するであろう。触媒混合物は、導管16を通して反応器一上昇管12中に導入される。炭化水素供給混合物と触媒混合物との混合物は、炭化水素供給混合物のオレフィンと炭化水素供給混合物のイソパラフィンとが反応してアルキレート反応生成物を生成する反応が行なわれる反応器一上昇管12によって限定される反応帯域へ入る。反応帯域では、反応副生物ASOも形成される。反応器一上昇管12からの反応流出物は、反応器一上昇管12から沈降容器18に入る、この容器は触媒混合物からアルキレート反応生成物を分離して分離された反応生成物20および分離された触媒混合物22を生成させるための分離帯域を限定する。分離された触媒混合物22は、実質的量のアルキル化反応生成物、ASOを含有するであろう。分離された反応生成物20は、処理のため導管21を経て下流へ通過する。分離された触媒混合物22は、アルキル化触媒混合物として再使用するため導管24および16を経て反応器一上昇管12に再循環することができる。導管24中には触媒冷却器26が挿入されており、これは分離された触媒混合物22から水のような熱媒体への熱交換するための伝熱帯域を限定する。

【0066】時々、スリップ(slip)流またはドраг(drag)流と呼ばれる分離された触媒混合物22の少なくとも一部は、導管28によってストリッピング塔30に入る。これは分離触媒混合物22のスリップ流を、スリップ流中に含まれる主要部分の弗化水素を含むオーバーヘッド流とスリップ流のスルホラン成分の主要部分を含む底部流とに分離するための分離帯域を限定する。底部流には、スリップ流中に含まれる反応副生物、ASOの主要部分も含まれる。ストリッピング塔30には、スリップ流から弗化水素をストリップするための蒸気状イソブタンが導管32を通して導入される。オーバーヘッド流は、導管34によって沈降容器18に通る、この中では弗化水素を再使用のために分離触媒混合物22と再混合させ、かつ、ストリッピング用イソブタンを分離反応生成物20と混合する。

【0067】ストリッピング塔30からの底部流は、導管36によって、好ましくは可逆性塩基、最も好ましくはポリビニルピリジン化合物である接触物質を含有する第一接触容器38に入る。第一接触容器38は、吸着もしくは中和または両者によって、底部流に含まれている弗化水素の主要部分を除去して中和底部流または処理スルホン含有混合物を生成させる分離帯域を限定する。底部流に含まれるASOの少なくとも一部も、接触物質によって吸着され、かつ、それによって除去される。

【0068】中和された底部流は、次いで、導管40に

よって吸着物質を含有し、かつ、中和底部流中に含まれるASOの主要部分を除去してASOおよび弗化水素を実質的に含まない再生触媒またはASOおよび弗化水素を実質的に含まないスルホラン流を生成させる第二接触容器42に入る。このスルホラン流は導管44を通って沈降容器18に入り、ここでこれはアルキル化触媒混合物のスルホラン成分として再使用するために分離触媒混合物22と再混合される。スルホラン流は、所望によって導管45を通って下流に再処理用として送られる。

【0069】第一接触容器38内に含まれている接触物質を再生するためには、使用済接触物質の周期的再生ができるよう、各々がそれぞれバルブ50および52を有する導管46および48が用意されている。接触容器38内の接触物質は、周期的に、導管46によって第一接触容器38内に導入される溶剤に暴露され、それによって接触物質によって吸収されたASOの少なくとも一部が溶剤によって除去されるような条件下で接触物質を暴露する。接触物質から除去されたASOを含有する溶剤は、導管48によって下流での処理のため第一接触容器38を出る。接触物質を、接触物質上に含まれるASOの少なくとも一部の除去用として好適な溶剤への暴露に統いて、前に暴露された接触物質をストリッピング流体に

暴露する。ストリッピング流体は、導管46によって第一接触容器中に導入され、接触物質を再生するような条件下で中に含まれている接触物質に暴露する。ストリッピング流体は、導管48によって第一接触容器38から搬出される。

【0070】【例】次の例は、本発明の利点を示すものである。これらの例は示す目的だけのものであり、添付の特許請求の範囲に示された本発明を限定する積りはない。

【0071】例I ASO副生物の物理的性質を測定するためにスルホランとHFとの触媒混合物を触媒とする炭化水素反応から誘導されたASO副生物を得た。炭化水素反応に使用した触媒混合物は、HF対スルホラン重量比約1.5を含有し炭化水素装入物には、イソブタンおよび2-ブテン(60%トランス、40%シス異性体)が含まれイソブタン対2-ブテンのモル比は約1.1であった。反応温度は約32.2°C(約90°F)であり、反応圧力は約6.33kg/cm²ゲージ(約90psig)であった。表Iには炭化水素反応から得られた生成ASOの蒸留も含めた物理的性質を示す。

【0072】

【表1】

表I

スルホラン/HF触媒混合物を触媒とする炭化水素反応から誘導されたASOの蒸留およびASOの他の物理的性質

温度°C (°F)	試料の容量%	留分の臭素価
21.1 ~ 93.3 - (70~200)	19	51
93.3 ~ 98.9 - (200~210)	8	45
98.9 ~ 107.2 - (210~225)	18	56
107.2 ~ 121.1 - (225~250)	15	58
>121.1 (250)	40	59
ASOの臭素価	32	
API比重 15.6°C (60°F)	37.1	
比重 15.6°C (60°F)	0.8391	

【0073】例II この例IIでは、炭素、アルミニウムおよびこれらの吸着特性およびアルミニウムの吸着特性を得るために使用した実験方法を全般的に記述する。

【0074】スルホランおよびASOのスルホラン含有混合物からASOの回収における炭素またはアルミニウムまたは両物質の使用する一般的な実験方法には、直径約2.54cm(1inch)および長さ30.48~60.96cm(12~24inch)のガラスシリンダーの使用が含まれた。活性物質を支持するためシリンダーの底部にはガラスウールまたはビーズのいずれかを置き、活性物質の上部にはガラスウールまたはビーズのいずれかを置いて活性物質上にスルホラン含有混合物が活性物質上に平均に分布するようにした。スルホラン含有混合物の流れが活性物質の床を流れ易くするため所望によってガラスシリンダーを加熱した。スルホラン含有混合物は、スルホラン対ASOの重量比約9:1を有した。得

られた濾液の色は、活性物質の吸着能力が使用済になつたときの指標となり、従って、実験が完結したときを決定するため監視した。

【0075】例III この例IIIでは、スルホラン含有混合物中における弗化水素の濃度の関数としてのスルホランおよびASOのスルホラン含有混合物からASOを吸着する活性炭の能力間の予想外の関係を示す。

【0076】表Iに示したデータを得るために使用した実験方法は、例IIに示したものと実質的に同じであった。スルホラン含有混合物中における弗化水素の各種濃度は、該混合物を活性炭物質と接触させる前に確定した。得られたデータを表IIに示すが、これにはスルホラン含有混合物中の酸濃度の水準が活性炭のASO吸着能力に予想外に大きな影響を与えることが示されている。これらのデータはまた図2にプロットされている。

【0077】

【表2】

表 I I

HF濃度の関数としての、9:1のスルホラン対ASOの比を有するスルホラン含有混合物からASOを吸着する活性炭の能力

スルホラン含有混合物中のHF濃度 HFの重量%	炭素の吸収能力 炭素上のASOの重量%
0.02	50
0.10	19
0.50	4
1.00	N i 1

【0078】例IV この例IVでは、種々の商用として入手できるアルミナが、吸着または中和のいずれかによってスルホランおよびASOの混合物からHFを除去するのに好適に使用できることを例示する。本例ではまた、アルミナが中和機能を果すと同時に、スルホラン含有混合物中に含まれるASOの一部も吸着できることも例示する。

【0079】表I I Iに示したデータを得るために、アルミナの中和能力に達したときを測定するためシリンド

ーからの流出物のpHを監視したのを除いて例I Iに記載したのと実質的に同様な実験方法を使用した。スルホラン含有混合物は5重量%の濃度のHFを含有していた。表I I Iに示したデータは種々の商用として入手できるアルミナが、中和された混合物を活性炭と接触させる前に幾らかのASOの吸着も伴ってスルホラン含有混合物の中和に好適に使用できることも例示されている。

【0080】

【表3】

表 I I I

9:1のスルホラン対ASOの重量比を有するスルホラン含有混合物からASOの中和および除するための各種のアルミナの能力

アルミナの種類	中和能力 (meq* HF/g)	ASO吸着能力 (mg/g)
LaRoche Alumina A-202	1.8	50
Alcoa Alumina HF-200	5.0	150
Engelhard Activated Bauxite "Sure cat"	1.3	35
LaRoche SAS Alumina	4.1	120

【0081】* meq はミリ当量を表わす。

【0082】例V この例Vでは、ポリビニルピリジンがスルホランおよびASOの混合物からHFを可逆的に吸着および脱着することを例示する。また、本例では、ポリビニルピリジンが中和機能を果すと同時にスルホラン含有混合物からASOの一部も吸着できることも例示する。

【0083】本例において使用した実験方法は、4.2. 1.8 kg/cm² ゲージ (600 psig) までの圧力に耐えるためにガラスシリンドラーの代りに金属反応器を使用したのを除いて例I I およびIVに記載と実質的に同じ方法を使用した。これに加えて、工程および再生流体は重力の力で流す代りに吸着床をポンプで通した。

【0084】90/10(容量)のスルホラン/ASO + 5%HFの混合物を、37.8°C (100°F) および周囲圧力に維持されている 50 ml Reillex™ 425 ポリビニルピリジン床上にポンプで送った。混合物は 20 ml/時間の割合でポリマー上にポンプで送った。流出液のpHが4.0以下に低下する前に約10.8 mlの流出液を集めた。混合物の供給を停止し、床の温度を約148.9°C (約300°F) に、圧力を 3

8.66 kg/cm² ゲージ (550 psig) にした。イソブタンを 30 ml/時間の割合および上記の条件下でポリマー上を通過させた。イソブタン流出物は初期には全く黒ずんでおり、非常に酸性であった。イソブタンのポンプ送りは、流出物のpHが6.0以上になるまで続けた。この時点で、温度および圧力をそれらの最初の状態にまで低下させ、そして、スルホラン/ASO/HF混合物をポンプで再びポリマー上に送った。ポリビニルピリジンと混合物の第二の接触においては、流出物のpHが4.0以下に低下する前に 100 ml の流出物が集まつたことは、イソブタンによる再生が非常に有効であったことを示している。

【0085】ポリビニルピリジン床から除去された、および再生工程の間得られたHFおよびASOの量の計算は、サイクルの全吸着部分にわたって累積的に測定してポリマーは約 5 mmole HF/g ポリマーおよび元の試料混合物中の約 80% の ASO を吸着したこと示す。

【0086】例VI この例VIでは、アミン置換ステレンジビニルベンゼンコポリマーがスルホランおよびASO混合物からHFを可逆的に吸着および脱着するこ

とを例示する。この例では、また、アミン置換スチレンジビニルベンゼンコポリマーも中和機能を果すと同時にスルホン含有混合物中に含まれるASOの一部も吸着することができることを例示する。

【0087】本例において使用した実験方法は、42.18 kg/cm² ゲージ (600 psig) までの圧力に耐えるためガラスシリンダーの代りに金属反応器を使用したのを除いて例I I およびIVに記載と実質的に同様な方法を使用した。これに加えて、工程および再生流体は重力の力によって流す代りに吸着床にポンプで送入した。

【0088】90/10 (容量) のスルホラン/ASO + 5% HF の混合物を、約 37.8°C (約 100°F) および周囲圧力に維持されている 80 ml/Rohm & Haas Amberlyst A-21、アミン置換スチレンジビニルベンゼンコポリマーの床上にポンプで送った。混合物は 30 ml/時間の割合でポリマー上にポンプで送った。流出物の pH が 4.0 以下に低下する前に約 365 ml の流出物を集めた。混合物の供給を停止し、樹脂は再生された。

【0089】樹脂床が除去されたおよび再生工程の間得られた HF および ASO の量の計算では、サイクルの全

吸着部分にわたって累積的に測定してポリマーは約 5 m mole HF/g ポリマーおよび元の試料混合物中の ASO の約 70% を吸着したことが示された。図 3 にはこの吸着試験の結果を示す。実験において弗化水素の漏出が存在した時間を、100% の実験の点として図 3 に示す。残留した ASO の % は、樹脂によって除去された供給物中に含まれ、かつ、床流出液内に通過しなかつた ASO の量を云う。吸着曲線に例示されるように、ASO の吸着および弗化水素の中和は同時に起つた。

【0090】本発明を現在のところ好ましい態様によって説明したが、当業者の熟練者には合理的な変法および改良態様は可能であろう。かような変法および改良態様は、記載した発明および添付の特許請求の範囲内である。

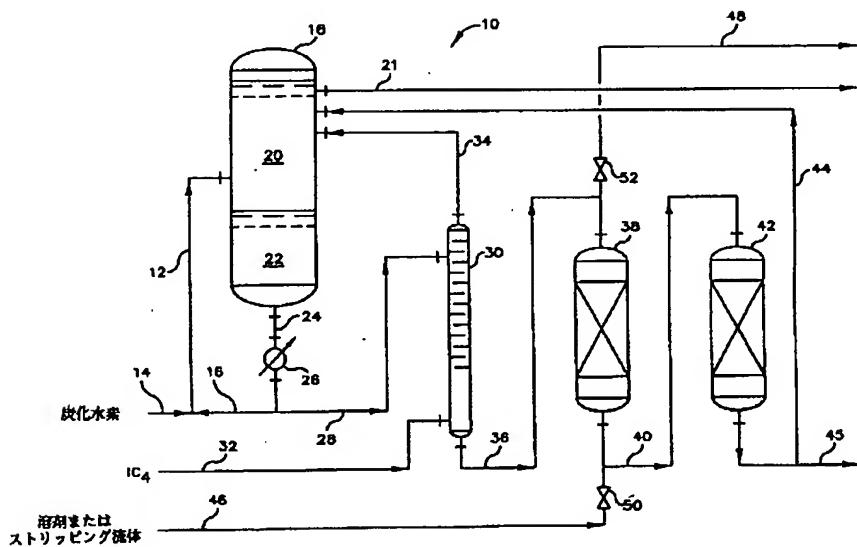
【図面の簡単な説明】

【図1】(線図) 本発明の方法の態様の一つの略図。

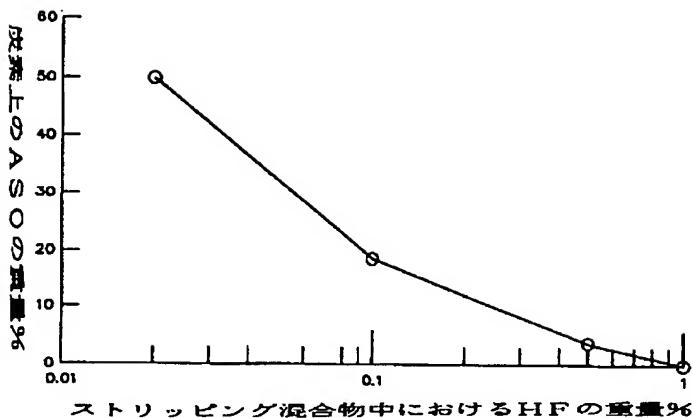
【図2】(グラフ) スルホン含有混合物中に含まれるHFの重量%の関数としての該混合物からASOを吸着する活性炭の能力を例示するプロット。

【図3】(グラフ) ASOおよびHFを含有するスルホランからのASOおよびHFの同時除去に使用される脂肪族アミン置換ポリマーによるASOの吸着曲線。

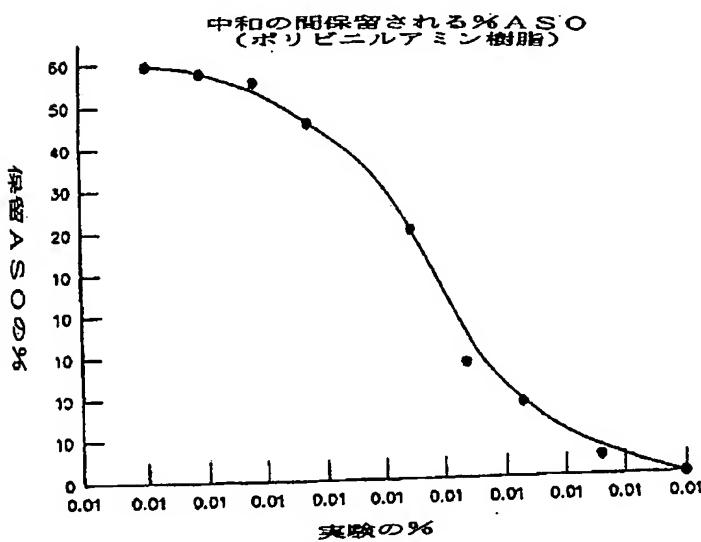
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

F I

C 07 B 61/00

3 0 0

(72) 発明者

ロバート ブルース エルドリッジ

アメリカ合衆国オクラホマ州パートルス
ビル、キングストン ドライブ 2808

(56) 参考文献 特開 平6-198200 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)

B01J 21/00 - 38/00

B01D 15/00